FORMATION OF BUMP ELECTRODE IN SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: JP5315339

Publication date: 1993-11-26

Inventor: WATANABE YUSUKE; INO KOJI

Applicant: NIPPON DENSO CO

Classification:

- international: H01L21/306; H01L21/321; H01L21/60; H01L21/02;

(IPC1-7): H01L21/321; H01L21/306

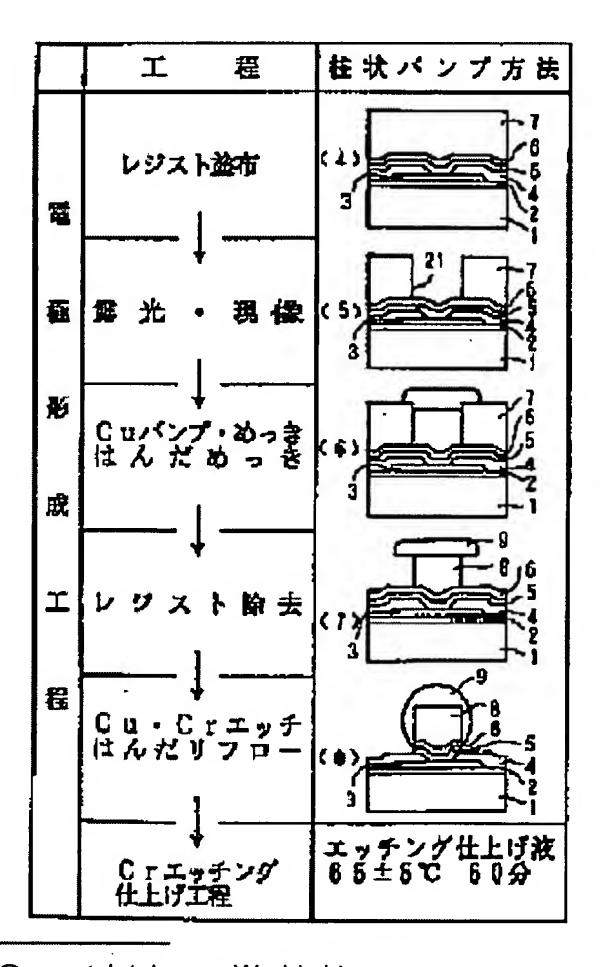
- European:

Application number: JP19920146398 19920512 **Priority number(s):** JP19920146398 19920512

Report a data error here

Abstract of JP5315339

PURPOSE:To improve the yield in semiconductor device manufacturing by com pletely removing a chromium layer without etching a bump or solder. CONSTITUTION:An organic solvent, a mixture of 50wt.% diethylene glycol monomethylether, 40wt.% aromatic hydrocarbon and 10wt.% monomethanolamine is heated to 65 deg.C. A silicon substrate 1 is immersed in the heated solvent for 60min to etch and remove an exposed chromium layer 5. The silicon substrate 1 is then subjected to substitution in alcohol, and finally cleaned by running water. This completely removes passivated chromium without etching a copper bump layer 8 or a soldered layer 9.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315339

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/321				
21/306	F	9278-4M		
		9168-4M	H01L 21/92	F

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

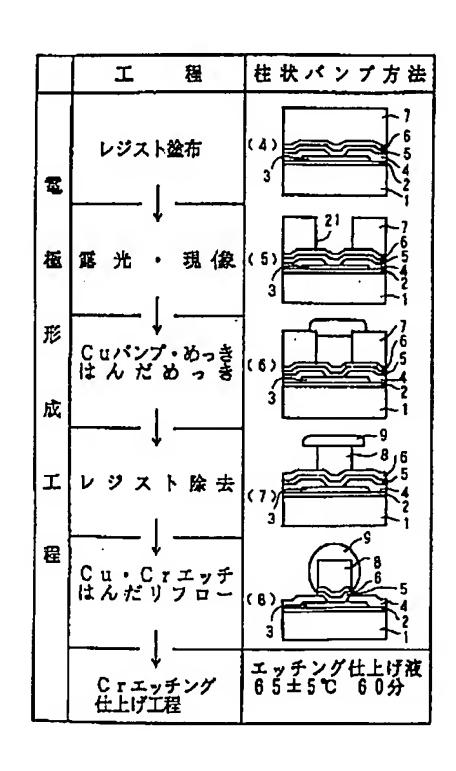
(21)出願番号	特願平4-146398	(71)出願人 000004260
		日本電装株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)5月12日	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
		(72)発明者 渡辺 雄介
		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
	•	装株式会社内
		(72)発明者 井野 功治
		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
		装株式会社内
	•	(74)代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 半導体装置におけるパンプ電極形成方法

(57)【要約】

【目的】バンプ、ハンダをエッチングすることなくクロム層を完全に除去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させること。

【構成】ジエチレングリコールモノメチルエーテル50 wt%、芳香族炭化水素40 wt%、モノメタノールアミン10 wt%の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤にシリコン基板1を60分間浸漬して露出しているクロム層5をエッチング除去する。その後、シリコン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗浄する。これにより、銅バンプ層8、ハンダ層9をエッチングすることなく不動態化したクロムを完全に除去することができた。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された配線層にクロ ム(Cr)層及び銅(Cu)層を順次を形成し、レジストを マスクとしてパンプ電極の形成領域に前記銅層に接合す る銅から成るパンプ電極を形成し、前記パンプ電極に覆 われていない前記銅層及び前記クロム層をエッチング除 去してパンプ電極を半導体基板上に形成する方法におい て、

前記クロム層をエッチング除去する工程において、不動 態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶 10 剤のエッチング液で前記クロム層をエッチング除去する ことを特徴とするバンブ電極形成方法。

【請求項2】 前記有機アルカリは、モノメチルアミ ン、モノエチルアミン等のアミン化合物であり、前記有 機溶剤には前記有機アルカリが10~20wt%含まれて いることを特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成 方法。

前記有機溶剤により60~70℃の温度 【請求項3】 によって前記クロム層をエッチング除去することを特徴 とする請求項2に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項4】 前記エッチング液は、さらに、カルボン 酸及びアルカリ金属塩の少なくとも1種を0.5~10 wt%含むことを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極 形成方法。

前記エッチング液は、さらに、ジエチレ 【請求項5】 ングリコールモノメチルエーテルを50 wt %含むことを 特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項6】 前記エッチング液によるエッチングの前 に、アピエチン酸、イソピマール酸又はネオアピエチン 酸の少なくとも1種を20~30wt%含有するアルコー 30 ない銅層及びクロム層をエッチング除去してバンブ電極 ルに浸漬し、温度200~250℃の範囲で熱処理する ことを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極形成方 法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体基板上にバンプ 電極を形成する方法において、パンプ電極で覆われてい ないクロム層を除去する方法に関する。

[0002]

ように形成されている。半導体基板上に形成されたアル ミニウム配線層の上にパッシペーション膜が形成され、 パンプ電極形成領域のパッシペーション膜が除去され る。その後、露出したアルミニウム配線層上及びパッシ ベーション膜上にクロム層、銅層が一様に形成される。 次に、バンプ電極形成領域に窓が形成されたレジストを マスクとして銅パンプが形成され、その上にハンダ層が 形成される。その後、レジストを除去し、銅層、クロム 層をエッチング除去し、ハンダをリフローさせて、柱状 バンプ電極が形成される。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】上記の銅層、クロム層 のエッチング除去工程において、従来は、塩酸(塩酸: 水=1:1)、稀硫酸(硫酸:水=1:9)の電解エッ チング、セリウムエッチング液(硫酸第2セリウム、ア ンモニウム、過塩素酸、水)、エンストリップCR-5 (無機塩95%)、赤血塩・NaOH、超音波による物理剤 離が行われている。しかし、稀硫酸でエッチングする方 法は、クロムの除去が完全ではなく、クロム残渣が残 り、不良品の発生原因となっている。又、セリウムエッ チング液、塩酸は、共に不動態化したクロムを除去する ことができないし、セリウムエッチング液、塩酸、赤血 塩・NaOHは、ハンダの溶解が顕著である。又、エンスト リップCR-5は銅パンプ電極の根元が腐食されるとい う問題がある。更に、超音波による物理剥離は、パンプ 電極の強度を低下させたり、ハンダ部分を欠落させたり するという問題がある。

【0004】本発明は、上記の課題を解決するために成 されたものであり、その目的は、パンプ電極を形成する 20 時のクロム層の除去工程において、パンプ電極、ハンダ をエッチングすることなく、クロム層の残渣を完全に除 去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させ ることである。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため の発明の構成は、半導体基板上に形成された配線層にク ロム(Cr)層及び銅(Cu)層を順次形成し、レジストを マスクとしてパンプ電極の形成領域に銅層に接合する銅 から成るパンプ電極を形成し、パンプ電極に覆われてい を半導体基板上に形成する方法において、クロム層をエ ッチング除去する工程において、不動館化したクロムを 活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液 でクロム層をエッチング除去することを特徴とする。

【0006】上記構成の有機アルカリは、モノメチルア ミン、モノエチルアミン等のアミン化合物が望ましい。 有機溶剤にはテトラエチレングリコール、ジメチルエー テル等の芳香族炭化水素等を用いることができる。又、 有機溶剤には有機アルカリが10~20wt%含まれてい 【従来の技術】従来、半導体基板上のパンプ電極は次の 40 ることが望ましく、エッチング温度は60~70℃であ ることが望ましい。この組成比でこの温度範囲の場合 に、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効であ る。又、銅パンプ電極、ハンダはエッチングされない。 【0007】エッチング液は、さらに、カルポン酸及び アルカリ金属塩の少なくとも1種を0. 5~10wt%含 むことが望ましい。この成分、組成の場合には、さら に、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効であ り、銅パンプ電極、ハンダの非エッチング効果も大き 17

50 【0008】又、エッチング液は、さらに、ジエチレン

グリコールモノメチルエーテルを50vt%含むことが望 ましい。さらに、エッチング液によるエッチングの前 に、アピエチン酸、イソピマール酸又はネオアピエチン 酸の少なくとも1種を20~30vt%含有するアルコー ルに浸漬し、温度200~250℃の範囲で熱処理する ことが望ましい。この前処理により、不動態化したクロ ムをより活性化させることができ、クロム除去効果が著 しい。

[0009]

基板上に形成する場合のクロム層をエッチング除去する 工程において、不動態化したクロムを活性化する有機ア ルカリを含む有機溶剤のエッチング液でクロム層をエッ チング除去することを特徴とする。従って、不動態化し ているクロムが有機アルカリにより活性化されるため に、クロム層の完全な除去が可能となる。従って、半導 体装置の製造歩留りが向上した。

[0010]

【実施例】以下、本発明を具体的な一実施例に基づいて 説明する。

第1実施例

図1、図2は半導体基板上にパンプ電極を形成する工程 を示している。(1)に示すように、シリコン基板1に 不純物拡散により素子層2が形成される。その上にアル ミニウムから成る配線層3が形成される。次に、(2) に示すように、SiOzから成るパッシペーション膜4が形 成され、パンプ電極形成領域のパッシベーション膜4が エッチング除去されて窓20が形成される。次に、

(3)に示すように、クロム(Cr)が蒸着されてクロム 層5がパッシベーション膜4上及び露出している配線層 30 3上に形成される。次に、銅(Cu)が蒸着されて、銅層 6がクロム層5に一様に形成される。

【0011】次に、図2の(4)に示すように、銅層6 上にアクリル系(PMMA)系のフィルムレジスト7が積層さ れる。次に、バンプ電極形成領域のレジストを除去する ために、レジスト7は所定パターンにアライナーにより **露光され、現像液により現像される。現像液はフィルム** レジスト7が溶剤タイプのものならば、1-1-1トリ クロロエタン、アルカリ現像タイプのものならば、1% 炭酸ナトリウム溶液が使用できる。これにより、図2の 40 (5) に示すように、レジスト7においてバンプ電極形 成領域に窓21が形成される。さらに、窓21にO2 ア ッシング処理が施されることにより、窓21の直径が最 適化される。

【0012】次に、窓21は銅メッキが施され、その後 直ちにハンダメッキが施される。これにより銅パンプ電 極8、ハンダ層9が形成される。その後、図2の(7) に示すように、フィルムレジスト7が剥離液により除去 される。この剥離液は、溶剤現像タイプのレジストの場 合には、塩化メチレン、アルカリ現像タイプのレジスト 50 化したクロムを完全にエッチング除去することができ

の場合には、1%水酸化カリウム溶液が使用できる。

【0013】次に、銅層6の銅パンプ電極8で覆われて いない部分が銅エッチング液(A-プロセス)でエッチ ングされる。

【0014】次に、クロム層5の銅パンプ電極8で覆わ れていない部分が次の有機溶剤によりエッチングされ る。ジエチレングリコールモノメチルエーテル50wt %、芳香族炭化水素40 wt%、モノメタノールアミン1 Owt %の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤に 【作用及び発明の効果】本発明は、バンプ電極を半導体 10 上記構成のシリコン基板1を60分間浸漬して露出して いるクロム層5をエッチング除去した。その後、シリコ ン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗 浄する。その後、図2の(8)に示すように、ハンダ層 9をリフローさせてパンプ電極を形成した。

> 【0015】上記の工程により、銅パンプ電極8で覆わ れていないクロム層5は、完全に除去された。即ち、従 来の塩酸でエッチングした場合には、図3の顕微鏡写真 に示すようにクロムの残渣が付着して除去できなかった が、上記有機溶剤でエッチングした場合には図4の顕微 20 競写真に示すように不動態化したクロムを完全に除去す ることができた。

【0016】このクロム層5のエッチングにおける反応 は次のように考えられる。

【化1】

 $\text{H}_2 \text{Cr} O_4 + 4(R-NH_2) \rightarrow R_2 \left[(\text{Cr}_2 O_4)^{2-} (\text{NH}_2)_4^{2+} \right] + 2RH$ この反応により不動態化したクロムをエッチング除去す ることが可能である。

【0017】次に、図5に示すように、エッチング時間 とハンダ層9の組成変化を測定した。Snの組成比はエッ チング時間にかかわらずほとんど変化していないのが理 解される。これによりハンダは上記有機溶剤によっては エッチングされない。

【0018】又、図6に示すように、エッチング時間を 変化させて、銅パンプ電極8の直径を測定した。銅パン プ電極8の直径は、エッチング時間にかかわらずほとん ど変化していないのが理解される。これにより銅パンプ 電極8は上記有機溶剤によってはエッチングされない。

【0019】第2実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッチングした後のクロム 層5のエッチング工程を次の有機溶剤によって行った。 カルボン酸(ギ酸、酢酸、安息香酸等)及びそのアルカ リ金属塩を 0. 5~10 wt %、有機アルカリ(モノメタ ノールアミン、モノエタノールアミン等)を10~20 Wt %、芳香族酸化水素(テトラエチレングリコールジメ チルエーテル)を70~80vt%含む溶液で、組成比を 変化させた各エッチング液を作成した。このエッチング 液を60~70℃の範囲に保ち、60分間エンチング処 理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗し た。いずれのエッチング液も第1実施例と同様に不動態 た。又、銅パンプ電極及びハンダのエンチングは見られ

なかった。

【0020】第3実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッチングした後のクロム 層5のエッチング工程を次の有機溶剤によって行った。 200~250℃の範囲で加熱されたアピエチン酸を2 0~30wt%含有するアルコール(エタノール等)にシ リコン基板1を5分間浸漬した。その後、トリエタンで 洗浄した。その後、有機アルカリ、特に、アミン化合物 (モノメチルアミン、モノエチルアミン等)を10~2 10 層のエッチング状態を測定した測定図。 Owt %含む有機溶剤(芳香族炭化水素等)の各組成比の エンチング液、及び第2実施例における各組成比のエッ チング液を作成して、60~70℃で60分間エッチン グ処理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗 した。いずれのエッチング液も第1実施例と同様に不動 態化したクロムを完全にエッチング除去することができ た。又、銅パンプ電極及びハンダのエンチングは見られ なかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係るパンプ電極形 20 8…パンプ電極

成工程を示した説明図。

【図2】本発明の具体的な一実施例に係るバンプ電極形 成工程を示した説明図。

【図3】従来のエッチング液によりクロム層をエッチン グレた場合の表面状態を示した顕微鏡写真。

【図4】第1実施例におけるエッチング液によりクロム 層をエッチングした場合の表面状態を示した顕微鏡写

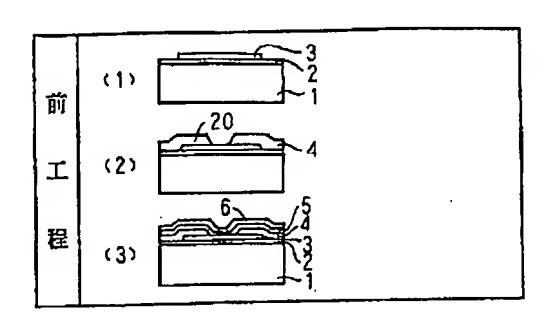
【図5】第1実施例におけるエッチング液によるハンダ

【図6】第1実施例におけるエッチング液による銅パン ブ電極のエッチング状態を測定した測定図。

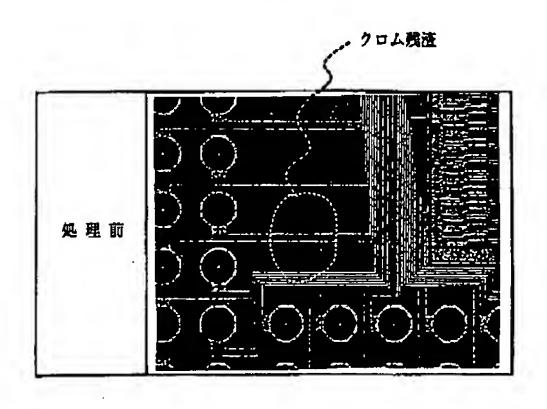
【符号の説明】

- 1…シリコン基板
- 2…素子層
- 3…配線層
- 4…パッシペーション膜
- 5…クロム層
- 6…銅層

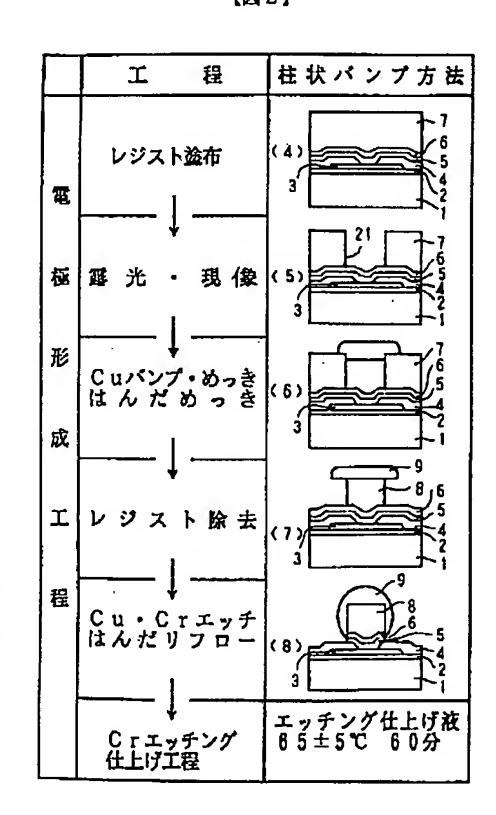
【図1】



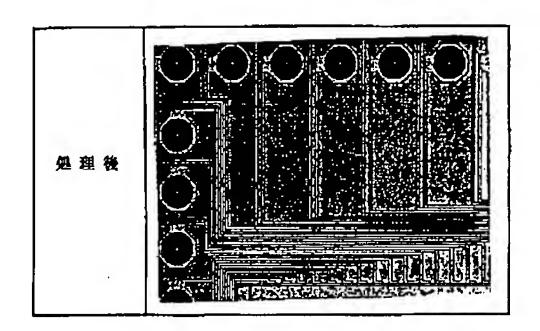
[図3]



【図2】



【図4】



【図5】

エッチング仕上げ処理 なし	Sn組成	56.78% (σ標準偏差-0.85)
エッチング仕上げ処理 45分	†	57. 82% (σ=1. 45)
エッチング仕上げ処理 9 0分	†	57. 32% (σ=2. 36)

[図6]

	パンプ径			
BMR処理なし	203.58	(σ標準僅差=0.	57)	
BMR処理30分	203.80	$(\sigma = 0.$	45)	
BMR処理 6 0分	203.70	$(\sigma = 0.$	32)	
BMR処理90分	203.86	$\sigma = 0$.	68)	

エッチング仕上げ処理によるはんだ組成変化

